

# Etude de cations durs par dynamique moléculaire

Magali DUVAIL

Directeur de thèse:      Thierry Cartailier  
Encadrants:                Pierre Vitorge  
                                      Riccardo Spezia

Journée des Doctorants  
le 08 mars 2007

# Présentation

Contexte :

- ▶ Gestion des déchets radioactifs (actinides au degré d'oxydation +III et +IV)
- ▶ Analogie entre Ln<sup>3+</sup> (La<sup>3+</sup>) et An<sup>3+</sup> (Pu<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup> et Cm<sup>3+</sup>)

Objectifs :

Modéliser le comportement :

- ▶ de La<sup>3+</sup> en solution aqueuse
- ▶ des Ln<sup>3+</sup> en solution aqueuse
- ▶ de La<sup>3+</sup> en milieu fortement basique

# Bilan

## Travaux effectués :

- ▶ Hydratation des lanthanides Ln<sup>3+</sup>
  - La<sup>3+</sup>
    - \* Choix du potentiel d'interaction La-O (article en cours de rédaction)
    - \* Influence de la température (article en cours de rédaction)
  - Ln<sup>3+</sup> = Ce<sup>3+</sup> - Lu<sup>3+</sup>
- ▶ Etude de La<sup>3+</sup> en milieu basique
- ▶ Hydratation de Co<sup>2+</sup> (Spezia et al. *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081 (2006))

## Perspectives :

- ▶ Hydratation La<sup>3+</sup> par dynamique moléculaire Car-Parinello (CPMD)

# Plan

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# Plan

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# Plan

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# Plan

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# Potentiels modèles

► Energie totale

$$E_{total} = V_{elec} + V_{LJ} + V_{La-O}$$

► Potentiel électrostatique :

- Potentiel coulombien
- Energie de polarisation

► Potentiel 12-6 Lennard-Jones :

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

► Potentiel d'interaction La-O

- Potentiel de Buckingham<sup>a</sup> :

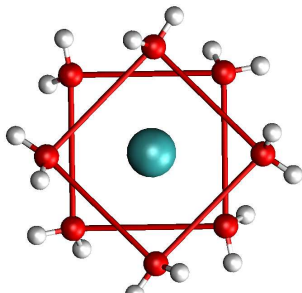
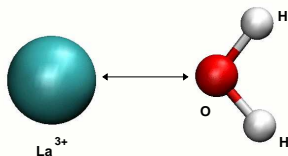
$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp \left( - \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}^{Buck}} \right) - \frac{C_{6,jj}^{Buck}}{r_{ij}^6}$$

<sup>a</sup> *Proc. Roy. Soc.* **168 A**, 264 (1938)

## Paramétrisation : systèmes étudiés

Détermination des paramètres à partir de calculs *ab initio* (Gaussian98) au niveau MP2 :

- bases : LanL2MB sur La<sup>3+</sup> et 6-31G\* sur O et H
- système étudié : La<sup>3+</sup>-OH<sub>2</sub> (dans le vide)
- système étudié : La<sup>3+</sup>-(OH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> (dans le vide)



# Paramétrisation : validation

$$E_{ab\ initio} = E_{coul} + E_{pol} + E_{LJ} + E_{La-O}$$

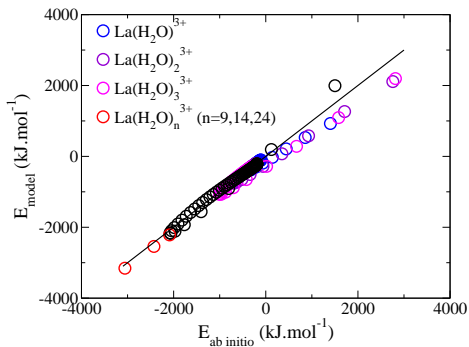


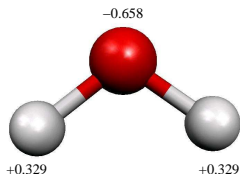
FIG.: Comparaison entre les énergies *ab initio* et celles du modèle.

# Dynamique moléculaire

## Programme de Dynamique Moléculaire Classique<sup>a</sup>

Système modélisé :

- ▶ La<sup>3+</sup> + 216 molécules H<sub>2</sub>O
  - La<sup>3+</sup> : cation dur
  - H<sub>2</sub>O : modèle TIP3P/P (modèle d'eau polarisable)



<sup>a</sup>M. Souaille et al. MDVRY; Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry (2006) ▶

# Dynamique moléculaire

## Programme de Dynamique Moléculaire Classique<sup>a</sup>

Système modélisé :

- ▶ La<sup>3+</sup> + 216 molécules H<sub>2</sub>O
  - La<sup>3+</sup> : cation dur
  - H<sub>2</sub>O : modèle TIP3P/P (modèle d'eau polarisable)
- ▶ ensemble microcanonique *NVE*
- ▶ temps de simulation = 3 ns
- ▶  $T_{simulation} = 277$  à  $623$  K
- ▶ boîte cubique

<sup>a</sup>M. Souaille et al. MDVRY; Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry (2006) ▶

# Résultats structuraux

Etude à 298 K<sup>a</sup>

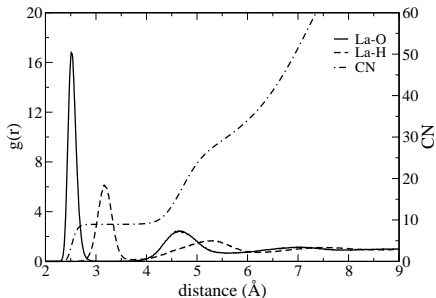


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O et La-H pour le système La(H<sub>2</sub>O)<sub>216</sub><sup>3+</sup>.

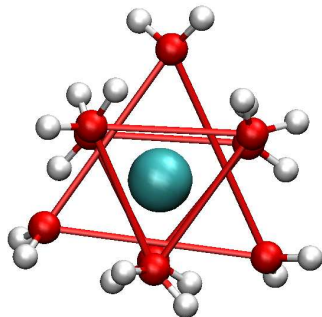


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination : La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> en symétrie D<sub>3h</sub> (6+3)

# Résultats structuraux

## Etude à 298 K

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	r <sup>(1)</sup>	CN1	r <sup>(2)</sup>	CN2
notre étude	2.52	9.02	4.65	18.80
Allen et al <sup>a</sup>	2.54	9.20	-	-
Näslund et al <sup>b</sup>	2.55	6+3	4.63	18.00
Clavaguéra et al <sup>c</sup>	2.56	8.90	4.68	15.90
Ikeda et al <sup>d</sup>	2.52	8.50	-	-

<sup>a</sup>EXAFS (milieu : 0.25 M HCl), *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000)

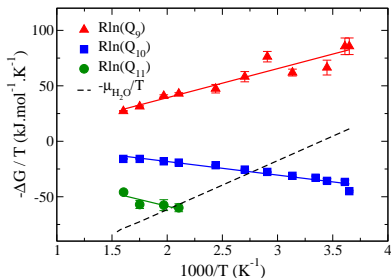
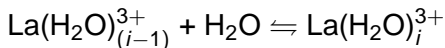
<sup>b</sup>EXAFS, LAXS, (milieu : La(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000)

<sup>c</sup>MD on La(H<sub>2</sub>O)<sub>60</sub><sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005)

<sup>d</sup>CPMD on La(H<sub>2</sub>O)<sub>64</sub><sup>3+</sup>, 3Cl<sup>-</sup>, *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005)

# Constantes thermodynamiques

Influence de la température<sup>a</sup>



TAB.: Constantes thermodynamiques calculées en kJ/mol

i	$\Delta_r H_{298}^0$	$-T^0 \Delta_r S_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\log(Q_i)$
9	-26.22	+3.92	-22.30	+3.78
10	+12.24	-1.86	+10.38	-1.64
11	+24.10	+3.08	+27.18	-

FIG.: Tracé de van't Hoff

# EXAFS

Comparaison de nos résultats avec le spectre EXAFS de La<sup>3+</sup> dans l'eau<sup>a</sup> avec GNXAS<sup>b</sup>.

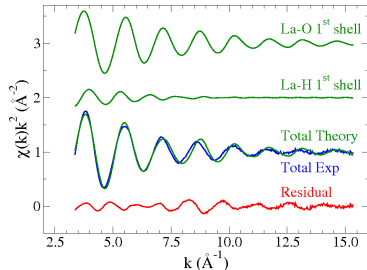


FIG.: Signal EXAFS obtenu à partir des simulations de La(H<sub>2</sub>O)<sub>216</sub><sup>3+</sup>.

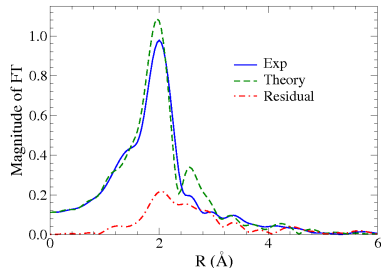


FIG.: Transformée de Fourier obtenus à partir du signal EXAFS (ci-contre).

<sup>a</sup> Paola D'Angelo (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza")

<sup>b</sup>

# Conclusion

Etude de l'hydratation de La<sup>3+a</sup> :

- Potentiel d'interaction La-O → Bonne description du comportement La<sup>3+</sup> dans l'eau
- Interaction La-O essentiellement dépendante du rayon ionique de La<sup>3+</sup>
- Extrapolation du potentiel La-O aux autres lanthanides

---

<sup>a</sup> 2 articles en cours de rédaction

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

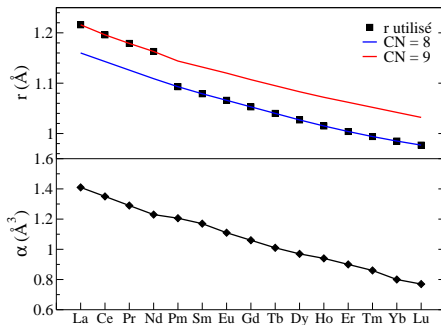
Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# Présentation (Ln = La - Lu)

## ► Contraction lanthanidique



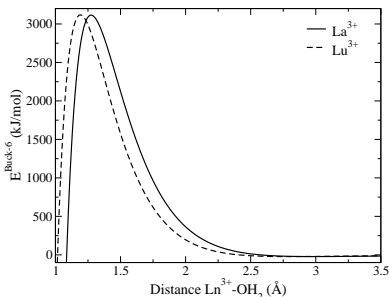
**FIG.:** Evolution des rayons ioniques<sup>a</sup> (haut) et de la polarisabilité atomique des  $\text{Ln}^{3+}$  (bas) au sein de la série.

# Méthode

- Potentiel de Buckingham :

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}^{Buck}}\right) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6}$$

- Calculs de  $\sigma_{ij}^{Buck}$  et détermination de  $C_{6,ij}^{Buck}$



**TAB.:** Energies totales calculées *ab initio* et à partir des potentiels modèles pour les clusters La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup> et Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup>. Les énergies sont données en kJ·mol<sup>-1</sup>.

	$E_{tot}^{MP2}$	$E_{tot}^{model}$	$\Delta E_{tot}$ (%)
La(H <sub>2</sub> O) <sub>9</sub> <sup>3+</sup>	-2086.97	-2215.15	5.8
Lu(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> <sup>3+</sup>	-2304.59	-2393.79	3.7

**FIG.:** Potentiels d'interaction Ln-O

# Dynamique moléculaire

Systemes modélisés :

- ▶ Ln<sup>3+</sup> + 216 molécules H<sub>2</sub>O
  - Ln<sup>3+</sup> : La<sup>3+</sup> (Z=57) - Lu<sup>3+</sup> (Z=71)
  - Ln<sup>3+</sup> : cation dur (charge +3, pas de CT)
  - H<sub>2</sub>O : modèle TIP3P/P (modèle d'eau polarisable)
- ▶ ensemble microcanonique *NVE*
- ▶ temps de simulation = 3 ns
- ▶  $T_{simulation} = 298$  K

# Résultats au sein de la série

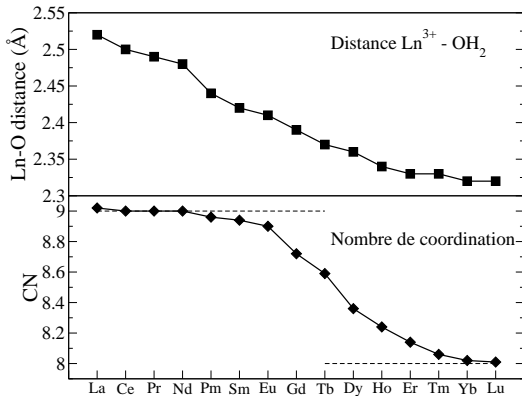
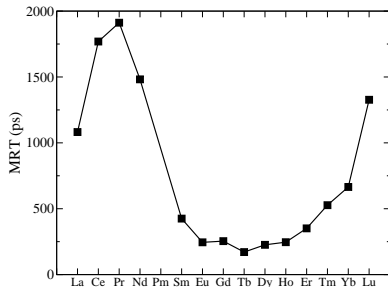


FIG.: Evolution de la distance Ln-O (haut) et du nombre de coordination en 1<sup>ère</sup> sphère (bas).

# Temps de résidence

Observations d'échange de molécules d'eau entre les sphères de coordination



► Configurations majoritaires :

- Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup>
- Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup>

► Réaction étudiée :

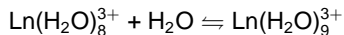


FIG.: Temps de résidence moyen d'une molécule d'eau en 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

# Géométries

Passage de CN = 9 à 8 de La<sup>3+</sup> à Lu<sup>3+</sup>

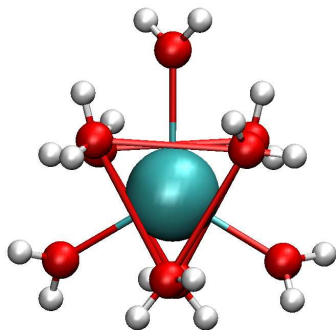


FIG.: La(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup>

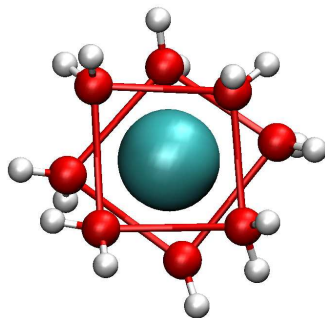


FIG.: Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup>

# Géométries

Passage de CN = 9 à 8 de La<sup>3+</sup> à Lu<sup>3+</sup>

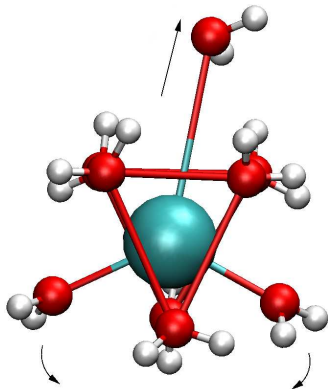


FIG.: Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>3+</sup>

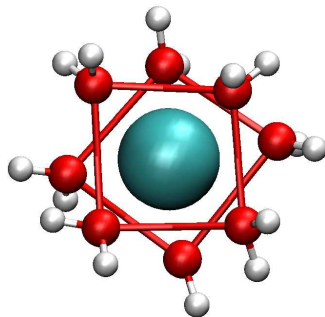
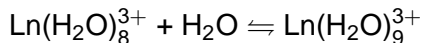


FIG.: Lu(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>3+</sup>

# Thermodynamique

Influence de la température sur l'hydratation de La<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> et Lu<sup>3+</sup>.



**TAB.:** Constantes thermodynamiques calculées en kJ/mol pour la réaction 8-9

Ln	$\Delta_r H_{298}^0$	$-T^0 \Delta_r S_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	$\log(Q_i)$
La	-26.22	+3.92	-22.30	+3.78
Nd	-19.51	+3.45	-16.06	+2.81
Eu	-8.27	+3.11	-5.16	+0.90
Ho	+2.60	+0.53	+3.13	-0.55
Lu	+11.22	-0.31	+11.29	-1.98

# Thermodynamique

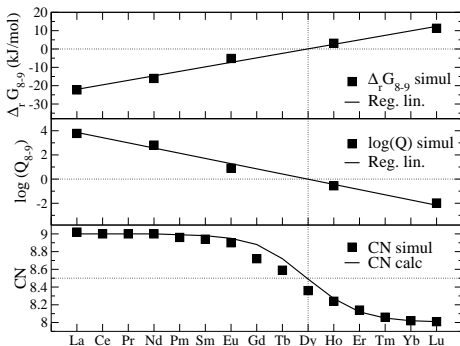
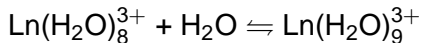


FIG.: Evolution de certaines grandeurs thermodynamiques dans la série des lanthanides.

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

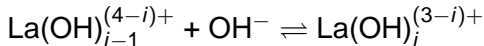
CPMD

# Introduction

- En milieu géologique : formation de La(OH)<sub>n</sub><sup>(3-n)+</sup>
- Stoechiométrie dépend de [OH<sup>-</sup>] et pCO<sub>2</sub>

→ Etude du comportement de La<sup>3+</sup> en milieu basique

Réaction étudiée :



- si  $i = 1, 2$  ou  $3$  OH<sup>-</sup> restent en 1<sup>ère</sup> sphère
- si  $i = 4$  ?
- si  $i > 5$  OH<sup>-</sup> expulsés de la 1<sup>ère</sup> sphère

# Méthode

Systèmes modélisés :

- ▶ La<sup>3+</sup> + (207-*i*) H<sub>2</sub>O + 9 OH<sup>-</sup> + *i* Na<sup>+</sup> (*i* = 0 - 6)
  - H<sub>2</sub>O et OH<sup>-</sup> rigides
  - Interaction H<sub>2</sub>O-OH<sup>-</sup> (O<sub>w</sub>-O<sub>h</sub>)<sup>a</sup>
  - Interaction La-O<sub>h</sub> paramétrée à partir de calculs *ab initio*
  - Interaction Na-O<sub>w</sub><sup>b</sup>, Na-O<sub>h</sub> extrapolée à partir des interactions Na-O<sub>w</sub> et O<sub>w</sub>-O<sub>h</sub>
- ▶ temps de simulation = 1 ns
- ▶ T<sub>simulation</sub> = 298 K

---

<sup>a</sup>Pliego et al., *J. Phys. Chem. B* **104**, 5155 (2000)

<sup>b</sup>Lee et al., *J. Chem. Phys.* **101**, 6964 (1994)

# Résultats à 298 K

## 3 OH<sup>-</sup> en 1<sup>ère</sup> sphère

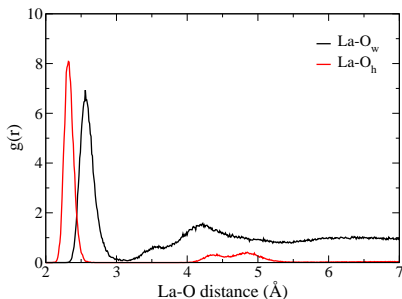


FIG.: Fonctions de distribution radiale de La-O<sub>water</sub> et La-O<sub>hydroxide</sub> pour le système La(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>9</sub><sup>6-</sup>·6Na<sup>+</sup>

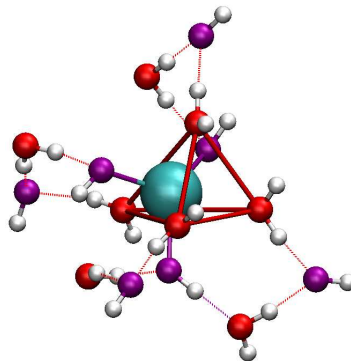


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

# Résultats à 298 K

4 OH<sup>-</sup> en 1<sup>ère</sup> sphère

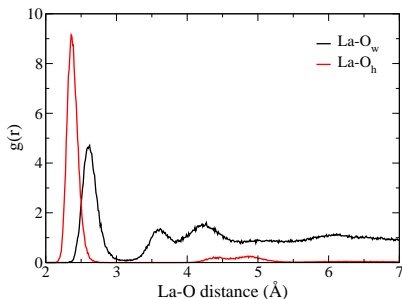


FIG.: Fonctions de distribution radiale de La-O<sub>water</sub> et La-O<sub>hydroxide</sub> pour le système La(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>6-</sup>·6Na<sup>+</sup>

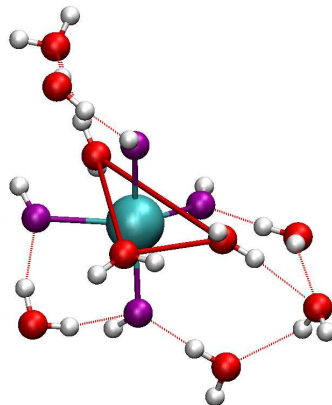


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

# Equilibre La(OH)<sub>3</sub>/La(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>

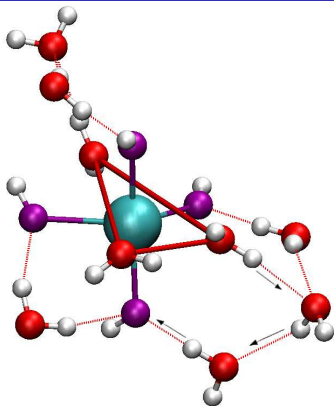


FIG.: 4 OH<sup>-</sup> en 1<sup>ère</sup> sphère

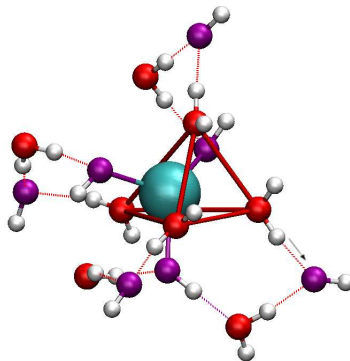


FIG.: 3 OH<sup>-</sup> en 1<sup>ère</sup> sphère

## Hydratation de La<sup>3+</sup>

Méthode

Résultats

Conclusion

## Hydratation des autres Ln<sup>3+</sup>

Introduction

Méthode

Résultats

## La<sup>3+</sup> en milieu basique

Introduction

Méthode

Résultats

## Etudes en cours

CPMD

# La<sup>3+</sup> par CPMD

Car-Parinello Molecular Dynamics (CPMD)<sup>a</sup> : Dynamique moléculaire *ab initio*

DFT :

- \* Fonctionnelle BLYP
- \* Pseudopotentiel de La<sup>3+</sup> obtenu par R. Vuilleumier (Université Pierre et Marie Curie )

Systèmes étudiés :

- \* La(H<sub>2</sub>O)<sub>64</sub><sup>3+</sup>
- \* La(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>63</sub><sup>2+</sup>

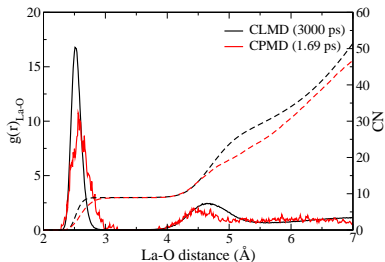


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O pour La(H<sub>2</sub>O)<sub>216</sub><sup>3+</sup> (CLMD) et La(H<sub>2</sub>O)<sub>64</sub><sup>3+</sup> (CPMD).

# Merci de votre attention !

Vous pouvez poser vos questions...

et faire connaître vos remarques...